

2002/D-509

BL

Bifunctional fibre-reactive dye cpds.

Patent number: DE4039866
Publication date: 1991-06-20
Inventor: MOSER HELMUT ANTON DR (CH); DOSWALD PAUL DR (CH); KOCH WERNER DR (CH); AUERBACH GUENTHER DR (CH); GISLER MARKUS DR (CH); DOERR MARKUS DR (DE); BRENNER KURT DR (DE); WALD ROLAND (FR)
Applicant: SANDOZ AG (DE)
Classification:
- **international:** C09B62/002; D06P1/38; D06P3/10; D06P3/66; D06P3/32; C09B62/503; C09B62/20; C09B62/008; C09B62/01; C09B50/00; C09B1/00; C09B47/04; C09B19/02; C09B17/00; C09B55/00; C09B29/32; C09B29/46; C09B29/42; C09B29/085; C09B29/16; C09B45/14; C09B45/24; C09B1/32; C09B31/043; C09B31/068
- **european:** C09B62/44C20
Application number: DE19904039866 19901213
Priority number(s): DE19904039866 19901213; DE19893941620 19891216

Abstract of DE4039866

Cpds. of formula X-O2S-W1(Fc)W2-NR-2 (I) and their salts are claimed. In (I) Fc = radical of a chromophore selected from the series of a monoazo, disazo, polyazo, formazan, anthroquinone, phthalocyanine, dioxazine, pheazine and azomethine dye, which is metal-free or metal complex form; W1, W2, = a direct bond or a bridging gp. which is attached to a C atom of an aromatic carboxylic ring or to a C or N atom of an aromatic heterocyclic ring present in Fc; X = -CH=CH2 or 2-4C alkylene-Y; Y = hydroxy or a radical which can be split off under alkaline conditions; R = H, unsubstd. 1-4C alkyl or 1-4C alkyl monosubstd. by hydroxy, halogen, cyano, -SO3H, -OSO3H, or -COOH; and Z = gp. of formula (II) with provisos.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Patentschrift
DE 40 39 866 C 2

- 21 Aktenzeichen: P 40 39 866.8-43
22 Anmeldetag: 13. 12. 1990
43 Offenlegungstag: 20. 6. 1991
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 10. 2003

51 Int. Cl. 7:
C 09 B 62/002
D 06 P 1/38
D 06 P 3/10
D 06 P 3/66
D 06 P 3/32

DE 40 39 866 C 2

// C09B 62/503,62/20, 62/008,62/01,50/00, 1/00,47/04,19/02, 17/00,55/00,29/32, 29/46,29/42,29/085, 29/085,29/16,45/14, 45/24, 1/32,31/043, 31/068

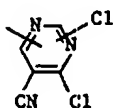
Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- 66 Innere Priorität:
P 39 41 620. 8 16. 12. 1989
73 Patentinhaber:
Clariant Finance (BVI) Ltd., Tortola, VG
74 Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

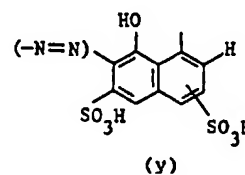
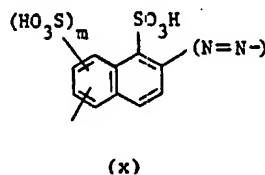
- 72 Erfinder:
Auerbach, Günther, Dr., Basel, CH; Brenneisen, Kurt, Dr., 7889 Grenzach, DE; Dörr, Markus, Dr., 7813 Staufen, DE; Doswald, Paul, Dr., Münchenstein, CH; Gisler, Markus, Dr., Rheinfelden, CH; Koch, Werner, Dr., Oberwil, CH; Moser, Helmut Anton, Dr., Oberwil, CH; Wald, Roland, Huningue, FR
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 195 07 875 A1
DE 44 13 903 A1
DE 38 19 752 A1
DE 37 40 649 A1
EP 02 85 571 A2

54 Reaktivfarbstoffe

- 57 Verbindungen der Formel I,
 $X-O_2S-W_1\{F_c\}W_2-NR-Z$ I
worin
 F_c den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt,
jedes W_1 und W_2 , unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest F_c gebunden ist,
X für $-CH=CH_2$ oder $-C_{2-4}$ Alkyl-,
Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,
R für Wasserstoff, unsubstituiertes C_{1-4} Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder $-COOH$ monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl und
Z für



stehen,
mit der Einschränkung, dass
(1) der Rest $\{F_c\}$ keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und
(2) wenn $\{F_c\}$ der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupplungskomponente den Rest (y) enthält,

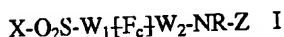


worin m für 0 oder 1 steht,
dann trägt entweder
(2.1) der Rest (x) den Rest $-W_2-NR-Z$ und der Rest (y) den Rest $-W_1-SO_2-X$; oder
(2.2) im Falle, dass (x) den Rest $-W_1-SO_2-X$ trägt, hat W_2 für den in (y) gebundenen Rest $-W_2-NR-Z$ eine andere Bedeutung als die direkte Bindung;
und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

DE 40 39 866 C 2

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Reaktivgruppen enthaltende chromophore Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Reaktivfarbstoffe in Färbe- und Druckverfahren.

5 [0002] Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,



worin

10 F_c den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Di-oxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt, jedes W_1 und W_2 , unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest F_c gebunden ist,

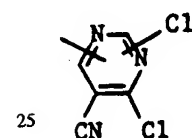
15 X für $-CH=CH_2$ oder $-C_{2-4}$ Alkylen-Y,

Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest, beispielsweise für $-OSO_3H$, Cl, Br, $-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOC_6H_5$ oder $-OSO_2CH_3$,

R für Wasserstoff, unsubstituiertes C_{1-4} Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder $-COOH$ mono-

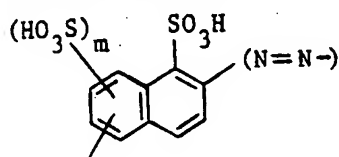
20 substituiertes C_{1-4} Alkyl und

Z für

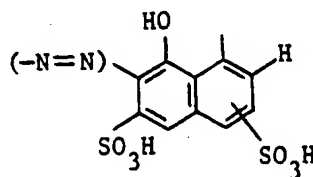


stehen,
mit der Einschränkung, dass

- 30 (1) der Rest $\{F_c\}$ keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und
(2) wenn $\{F_c\}$ der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupplungs-



(x)



(y)

40 worin m für 0 oder 1 steht,
dann trägt entweder

(2.1) der Rest (x) den Rest $-W_2-NR-Z$ und der Rest (y) den Rest $-W_1-SO_2-X$; oder

45 (2.2) im Falle, dass (x) den Rest $-W_1-SO_2-X$ trägt, hat W_2 für den in (y) gebundenen Rest $-W_2-NR-Z$ eine andere Bedeutung als die direkte Bindung;

und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

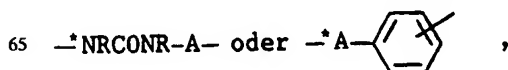
50 [0003] Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in der vorliegenden Beschreibung jede Alkyl- oder Alkylengruppe linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an ein Stickstoffatom gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses Stickstoffatom gebunden ist. In einer entsprechenden dihydroxy-substituierten Alkylengruppe sind die Hydroxygruppen bevorzugt an verschiedene C-Atome gebunden, welche vorzugsweise nicht nachbarständig zueinander sind.

55 [0004] In einer durch -O- oder -NR- (worin R wie oben definiert ist) unterbrochenen Alkylenkette, die an Stickstoff gebunden ist, ist die -O- oder -NR-Brücke vorzugsweise nicht mit C-Atomen verknüpft, die direkt an das Stickstoffatom gebunden sind.

[0005] Halogen steht generell bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom; mehr bevorzugt für Chlor oder Brom und insbesondere für Chlor.

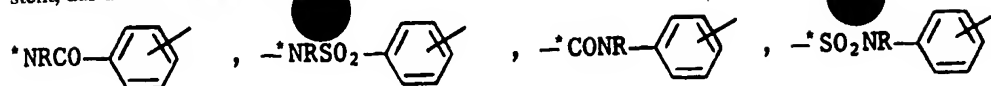
60 [0006] F_c bedeutet vorzugsweise den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Formazan- oder Anthrachinon-Farbstoffreihe; ist der Chromophor metallhaltig, so handelt es sich vorzugsweise um einen 1:1-Kupferkomplex.

[0007] Das Brückenglied W_1 in anderer Bedeutung als einer direkten Bindung steht beispielsweise für $-NR-$, $-A-$, $-NR-A-$, $-NR-CO-A-$, $-CONR-A-$, $-SO_2NR-A-$,

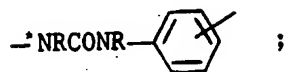


wobei jedes A für C_{1-8} Alkylen, das geradkettig oder verzweigt, bevorzugt jedoch geradkettig ist, oder für C_{3-8} Alkylen

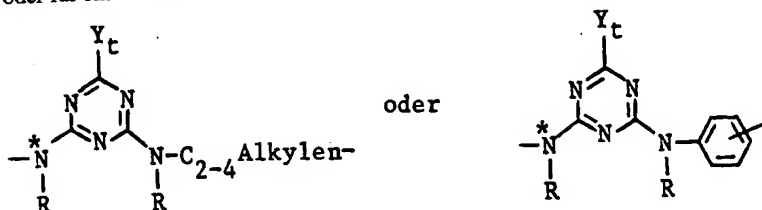
steht, das durch -O- oder -NR- unterbrochen ist; weiter für



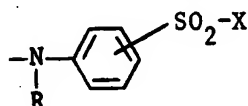
oder



oder für einen divalenten Rest der Formel



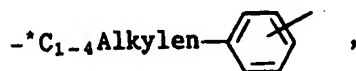
worin Y_t für Hydroxy-, -NHR-, -NRR-, -NRC₂₋₄Alkyl-SO₂-X, -C₂₋₄Alkyl-O-C₂₋₄Alkyl-SO₂-X oder



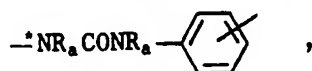
steht;

in den für W₁ angeführten divalenten Resten ist jedes R und jedes X wie oben definiert; des weiteren ist jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an {F_c} gebunden.

[0008] Bevorzugt steht W₁ jedoch für die direkte Bindung, für lineares -C₁₋₄Alkyl-, für -C₂₋₃Alkyl-O-C₂₋₃Alkyl-,

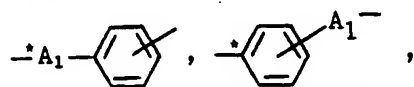


-*NR_aCONR_a-C₁₋₄Alkyl- oder

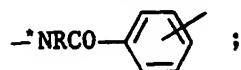


worin jedes R_a unabhängig voneinander wie unten angeführt definiert ist; jede freie Bindung in einem Phenylring bevorzugt in meta- oder para-Position ist, und jedes markierte Atom oder jede markierte freie Bindung an {F_c} gebunden ist.

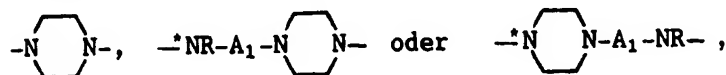
[0009] Das Brückenglied W₂ in anderer Bedeutung als der direkten Bindung steht beispielsweise für -A₁-,



-*CO-A₁-, -*NR-A₁-, -*SO₂-A₁-, -*SO₂NR-A₁- oder -*CONR-A₁-, worin jedes A₁ -C₁₋₄Alkyl- oder -C₂₋₄Hydroxyalkyl- bedeutet, oder für

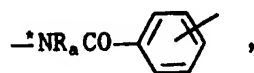


oder -W₂-NR- ist beispielsweise



worin jedes A₁ wie oben definiert ist; in den für W₂ angeführten divalenten Resten ist jedes R unabhängig voneinander wie oben definiert, und das markierte Atom oder die markierte freie Bindung sind jeweils mit {F_c} verknüpft.

[0010] W₂ bedeutet bevorzugt die direkte Bindung, C₁₋₄Alkyl, C₂₋₄Hydroxyalkyl oder



worin R_a wie unten angeführt definiert ist, die freie Bindung im Phenylring sich bevorzugt in meta- oder para-Position befindet, und das markierte N-Atom an {F_c} gebunden ist.

[0011] Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest ist bevorzugt $-\text{OSO}_3\text{H}$.

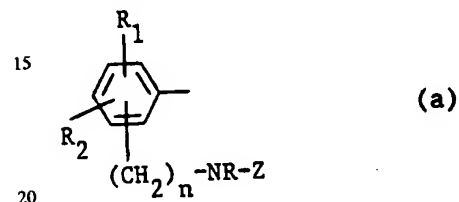
[0012] X steht bevorzugt für $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-OH}$ oder $-\text{C}_{2-3}\text{Alkylen-O}$; mehr bevorzugt für X_b als $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$; noch mehr bevorzugt für X_c als $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$; insbesondere steht X für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

5 [0013] Jedes R steht bevorzugt für R_a , wobei jedes R_a unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, $-(\text{CH}_2)_r\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_r\text{OSO}_3\text{H}$ oder $-(\text{CH}_2)_r\text{COOH}$ bedeutet und r für 1, 2 oder 3 steht. Mehr bevorzugt steht jedes R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl. Insbesondere bevorzugt steht jedes R für Wasserstoff.

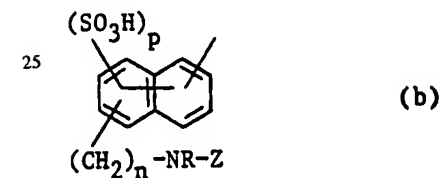
[0014] Bevorzugte metallfreie oder metallhaltige Verbindungen der Formel I entsprechen den folgenden Verbindungstypen (1) bis (6).

10 [0015] In den nachstehenden Formeln werden als Rest der Diazokomponente die folgenden Symbole D_1 bis D_4 verwendet:

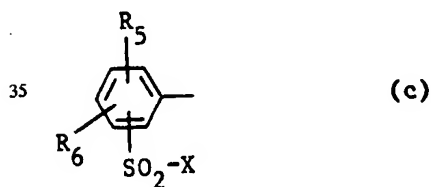
D_1 steht für einen Rest der Formel (a)



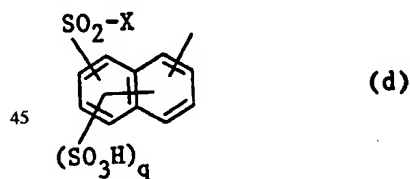
D_2 steht für einen Rest der Formel (b)



D_3 steht für einen Rest der Formel (c)



D_4 steht für einen Rest der Formel (d)



worin

50 R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$, $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$,

R_5 Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$, $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ und

R_6 Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_{1-4}\text{Alkyl}$ oder $\text{C}_{1-4}\text{Alkoxy}$ bedeuten,

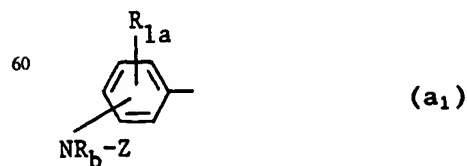
n für 0 oder 1,

p für 1 oder 2,

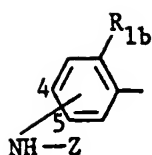
55 q für 0, 1 oder 2 stehen, und

R, X und Z wie oben definiert sind.

[0016] D_1 steht bevorzugt für D_{1a} und mehr bevorzugt für D_{1b} , wobei D_{1a} einen Rest der Formel (a_1)



und D_{1b} einen Rest der Formel (a_2)

(a₂)

5

bedeuten, worin

R_{1a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder -SO₃H,

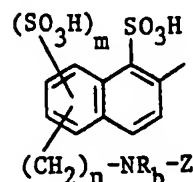
10

R_{1b} für Wasserstoff, -COOH oder -SO₃H,

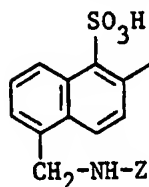
-NH-Z sich in 4- oder 5-Stellung befindet und

R_b und Z wie oben definiert sind.[0017] D₂ steht bevorzugt für D_{2a} und mehr bevorzugt für D_{2b}, wobei D_{2a} einen Rest der Formel (b₁)

15

(b₁)

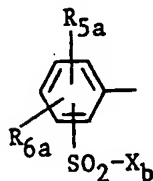
20

und D_{2b} einen Rest der Formel (b₂)(b₂)

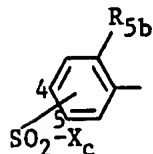
25

bedeuten, worin m, n, R_b und Z wie oben definiert sind.[0018] D₃ steht bevorzugt für D_{3a} und mehr bevorzugt für D_{3b}, wobei D_{3a} einen Rest der Formel (c₁)

35

(c₁)

40

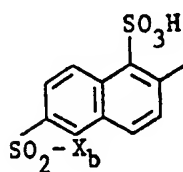
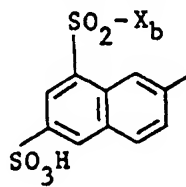
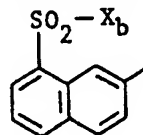
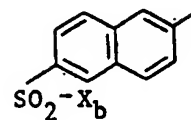
und D_{3b} einen Rest der Formel (c₂)(c₂)

45

bedeuten, worin

R_{5a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -COOH oder -SO₃H,

50

R_{6a} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,R_{5b} für Wasserstoff oder -SO₃H,-SO₂-X_c sich in 4- oder 5-Stellung befindet,und X_b und X_c wie oben definiert sind.[0019] D₄ steht bevorzugt für D_{4a} und mehr bevorzugt für D_{4b}, wobei D_{4a} einen Rest einer der Formeln (d₁) bis (d₄), 55(d₁)(d₂)(d₃)(d₄)

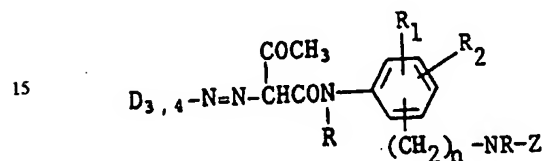
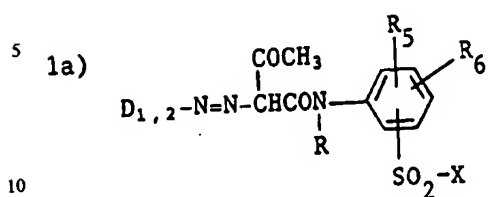
60

65

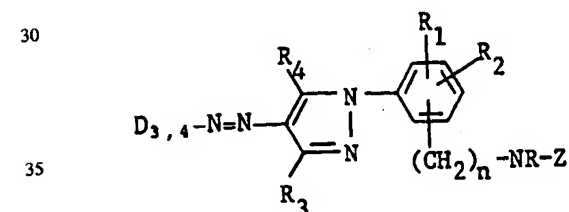
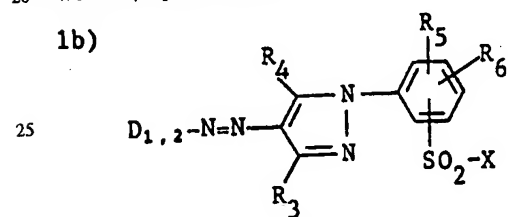
worin X_b wie oben definiert ist,und D_{4b} einen Rest einer der Formeln (d₁) bis (d₃), worin jedes X_b für X_c steht und X_c wie oben definiert ist, bedeuten.[0020] Im folgenden wird das Symbol D_{1,2} für den Rest D₁ oder D₂, und D_{3,4} für den Rest D₃ oder D₄ der betreffenden

Diazokomponente verwendet.

Typ (1): Monoazoverbindungen, metallfrei



20 worin R, R₁, R₂, R₅, R₆, X, Z und n wie oben definiert sind;



40 worin R₃ für CH₃, -COOH oder -CONH₂ und
 R₄ für OH oder NR₂ stehen und
 R, R₁, R₂, R₅, R₆, X, Z und n wie oben definiert sind.
 [0021] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1a) und 1b), worin
 D_{1,2} für D_{1a} oder D_{2a}, insbesondere für D_{1b} oder D_{2b} steht;
 D_{3,4} für D_{3a} oder D_{4a}, insbesondere für D_{3b} oder D_{4b} steht;
 45 R₁ für R_{1a}, R₂ für Wasserstoff, R₅ für R_{5a}, R₆ für R_{6a}, X für X_b, insbesondere für X_c, und R für R_b stehen, wobei
 jedes R_{1a}, R_{5a}, R_{6a}, X_b, X_c und R_b wie oben definiert sind.

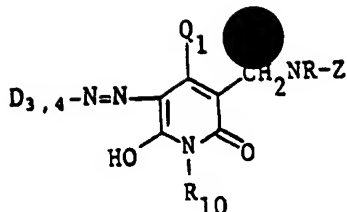
50

55

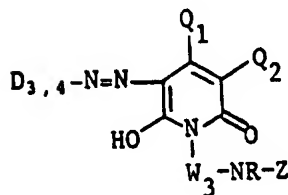
60

65

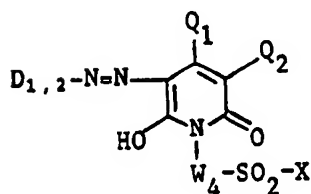
1c)



5



10



15

20

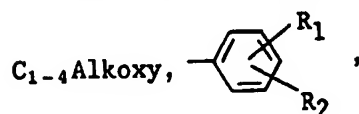
25

worin

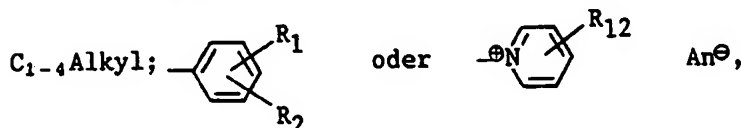
 R_{10} für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl steht,

Q_1 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{5-6} Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl(C_{1-4} -alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, Halogen, $-SO_3H$ und $-COOH$; $-COR_{11}$ oder durch $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder $-COR_{11}$ monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl, worin R_{11} für OH , NH_2 oder C_{1-4} Alkoxy steht;

30

 Q_2 Wasserstoff, CN , $-SO_3H$, $-COR_{11}$, C_{1-4} Alkyl, durch OH , Halogen, CN ,

35

 $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder NH_2 monosubstituiertes

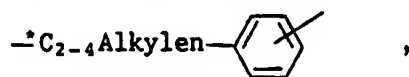
40

worin R_1 , R_2 und R_{11} wie oben definiert sind,

45

 R_{12} für Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder C_{2-4} Hydroxyalkyl und An^+ für ein nicht-chromophores Anion stehen; W_3 $-C_{2-4}$ Alkyl- oder $-C_{3-4}$ Hydroxyalkyl- und W_4 $-C_{2-4}$ Alkyl-, $-C_{2-3}$ Alkyl-O- C_{2-3} Alkyl-, $-C_{2-3}$ Alkyl-NR- C_{2-3} Alkyl- oder

50



worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist,

55

bedeuten und R , X und Z wie oben definiert sind.[0022] Als nicht-chromophores Anion An^+ steht bevorzugt Chlorid oder Acetat.

[0023] In mehr bevorzugten Verbindungen 1c) stehen

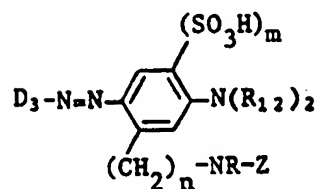
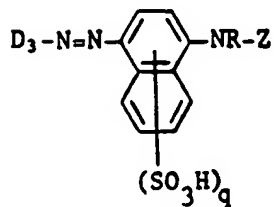
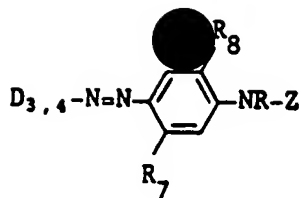
 $D_{3,4}$ für D_{3a} oder D_{4a} , insbesondere für D_{3b} oder D_{4b} ; $D_{1,2}$ für D_{1a} oder D_{2a} , insbesondere für D_{1b} oder D_{2b} ; Q_1 für Q_{1a} als Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Phenyl, $-COR_{11}$, $-CH_2SO_3H$ oder $-CH_2OSO_3H$; besonders bevorzugt für Q_{1b} als Methyl oder $-CH_2SO_3H$;

60

 Q_2 für Q_{2a} als Wasserstoff, CN , $-SO_3H$, $-COR_{11}$, Methyl, Aethyl oder $-CH_2SO_3H$; insbesondere bevorzugt für Q_{2b} als Wasserstoff, $-CONH_2$ oder $-CH_2SO_3H$; R für R_b und X für X_b , insbesondere für X_c , wobei R_b , X_b und X_c wie oben definiert sind.

65

1d)



worin

R_7 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-NHCOC_{1-4}$ Alkyl oder $-NHCONH_2$ und R_8 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy oder $-SO_3H$ bedeuten,

m für 0 oder 1,

n für 0 oder 1,

q für 0, 1 oder 2 und

und R , R_{12} und Z wie oben definiert sind.

[0024] Mehr bevorzugt sind Verbindungen 1d), worin

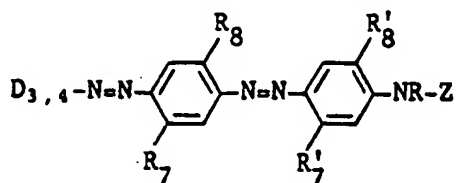
$D_{3,4}$ für D_{3a} oder D_{4a} , insbesondere für D_{3b} oder D_{4b} steht;

D_3 für D_{3a} und weiter bevorzugt für D_{3b} steht; und

R für R_b , wie oben definiert, steht.

Typ (2): Disazoverbindungen, metallfrei

2a)



worin R_7' eine der Bedeutungen von R_7 und

R_8' eine der Bedeutungen von R_8 haben,

jedoch davon unabhängig sind,

und R , R_7 , R_8 und Z wie oben definiert sind.

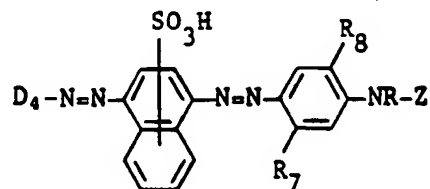
[0025] In mehr bevorzugten Verbindungen 2a) stehen

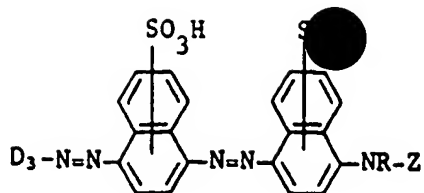
$D_{3,4}$ für D_{3a} oder D_{4a} , insbesondere für D_{3b} oder D_{4b} ;

R_7' und R_8' beide für Wasserstoff; und

R für R_b , das wie oben definiert ist.

2b)





worin R, R₇, R₈ und Z wie oben definiert sind.

[0026] In mehr bevorzugten Verbindungen 2b) stehen

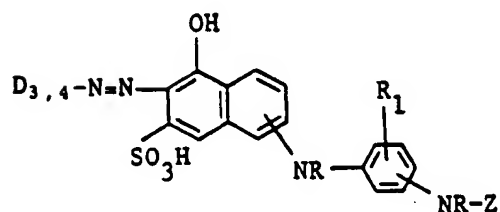
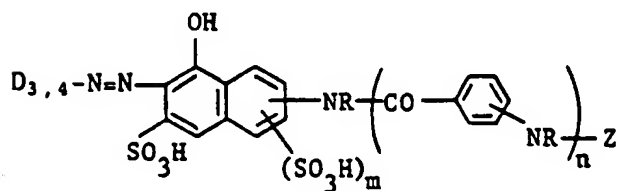
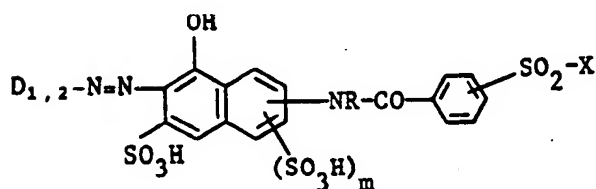
D₄ für D_{4a}, insbesondere für D_{4b};

D₃ für D_{3a}, insbesondere für D_{3b}; und

R für R_b, das wie oben definiert ist.

Typ (3): Monoazoverbindungen

3a) metallfrei



worin m für 0 oder 1 und

n für 0 oder 1 stehen

und R, R₁, X und Z wie oben definiert sind.

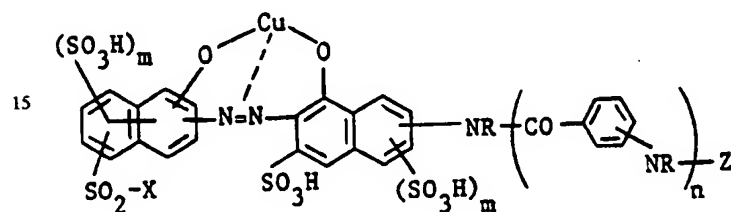
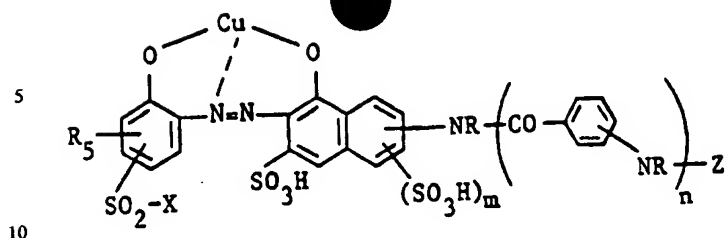
[0027] In mehr bevorzugten Verbindungen 3a) stehen

D_{1,2} für D_{1a} oder D_{2a}, insbesondere für D_{1b} oder D_{2b};

D_{3,4} für D_{3a} oder D_{4a}, insbesondere für D_{3b} oder D_{4b};

R₁ für R_{1a}, X für X_b und insbesondere für X_c und R für R_b, wobei R_b, R_{1a}, X_b und X_c wie oben definiert sind;

3b) Metallhaltig - 1 : 1-Kupferkomplexe der Verbindungen 2)



25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

5695

5700

5705

5710

5715

5720

5725

5730

5735

5740

5745

5750

5755

5760

5765

5770

5775

5780

5785

5790

5795

5800

5805

5810

5815

5820

5825

5830

5835

5840

5845

5850

5855

5860

5865

5870

5875

5880

5885

5890

5895

5900

5905

5910

5915

5920

5925

5930

5935

5940

5945

5950

5955

5960

5965

5970

5975

5980

5985

5990

5995

6000

6005

6010

6015

6020

6025

6030

6035

6040

6045

6050

6055

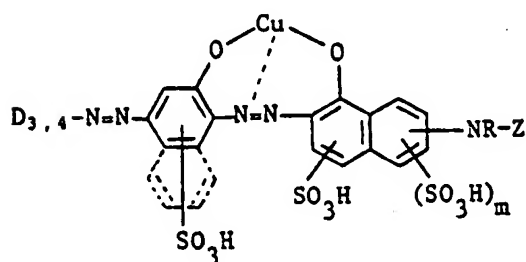
6060

6065

6070

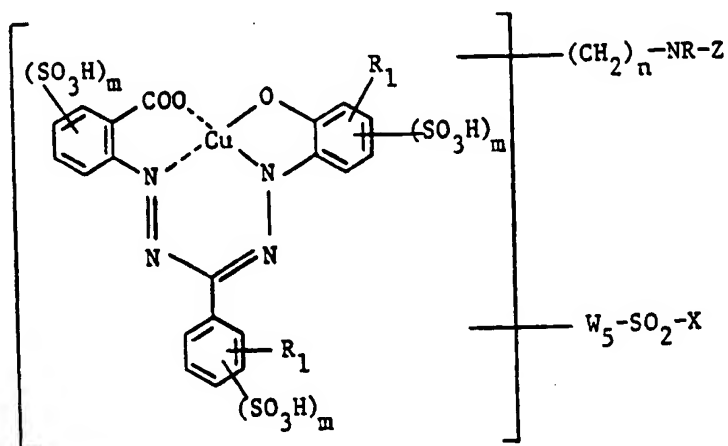
6075

6080

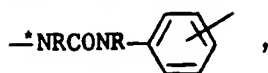


worin m für 0 oder 1,
und n für 0 oder 1 stehen,
und R_1, R_3, R_4, R_5, X und Z wie oben definiert sind.

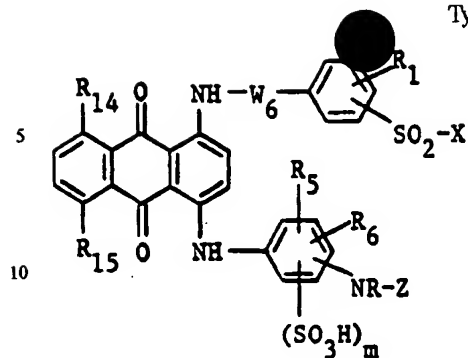
Typ (5): Formazanverbindungen



worin die Reste $-(CH_2)_n-NR-Z$ und $-W_5-SO_2-X$ sich an jedem der drei Phenylreste befinden können, jedoch an jeweils verschiedene Phenylreste des Ringsystems gebunden sind,
 W_5 für $-*NRCONR-C_{2-4}Alkyl$ - oder



wobei das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist, und jedes m, unabhängig voneinander, für 0 oder 1, und n für 0 oder 1 stehen, und R, jedes R₁, unabhängig voneinander, X und Z wie oben definiert sind.



15 worin

R_{14} und R_{15} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen oder Hydroxy,

W_6 für die direkte Bindung oder $-C_{1-4}$ Alkyl- und

m für 0 oder 1 stehen, und

R , R_1 , R_5 , R_6 , X und Z wie oben definiert sind.

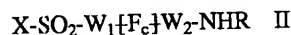
20 [0028] Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist dabei, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

25 [0029] Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

[0030] Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

30 [0031] Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d. h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

[0032] Die Erfindung umfasst weiterhin auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I oder Gemischen davon, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II,



35

worin F_c , W_1 , W_2 , X und R wie oben definiert sind,

oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin umgesetzt.

[0033] Eine allfällige Metallisierung kann vor oder nach dieser Kondensationsreaktion durchgeführt werden.

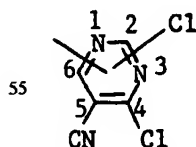
40 [0034] Metallfreie oder metallhaltige Mono- oder Disazoverbindungen des Typs (3) und (4) werden jedoch zweckmäßig dadurch erhalten, dass man entsprechende Diazo- und Kupplungskomponenten miteinander umsetzt, die bereits mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin kondensiert sind, und gegebenenfalls nach der Kupplung mit einer metallabgebenden Verbindung in den Metallkomplex überführt.

[0035] Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z. B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und (im

45 Vakuum) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden.

[0036] In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.

50 [0037] Die in Verbindungen der Formel I vorhandene Reaktivgruppe Z



55

die über die Brücke $-W_2-NR-$ an den Chromophor F_c gebunden ist, kann in zwei isomeren Formen vorliegen und zwar mit dem nicht fixierten Chlorsubstituenten entweder in 2- oder in 6-Stellung. Diese Isomerie ist eine Folge davon, dass die Kondensation mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin nicht selektiv verläuft. Normalerweise ist das Isomenenverhältnis 2-Stellung zu 6-Stellung etwa 2 : 1.

[0038] Für gewöhnlich ist es bevorzugt, das herstellungsbedingt anfallende Isomerengemisch als solches zu verwenden. Eine Auftrennung in die einzelnen Isomere ist nicht erforderlich, könnte aber, falls gewünscht, nach an sich üblichen Methoden vorgenommen werden.

65 [0039] Die als Ausgangsmaterial eingesetzten Verbindungen der Formel II, sowie die gemäß der Verfahrensvariante verwendeten Diazo- und Kupplungskomponenten sind entweder bekannte Verbindungen oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

[0040] Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar, die sich eignen zum Färben oder Bedrucken von hydroxy-, amino- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

[0041] Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färb- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 30°–60°C gefärbt.

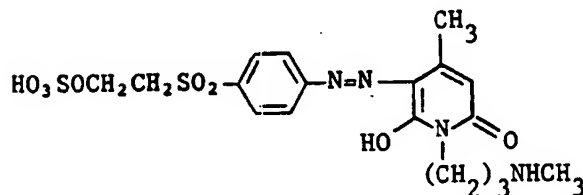
[0042] Die Verbindungen gemäss der Erfindung zeigen gute Kompatibilität mit bekannten Reaktivfarbstoffen; sie können allein oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch in Kombination mit geeigneten Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z. B. betreffend allgemeine Echtheiten oder Ausziehvermögen besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen gute Echtheiten, die vergleichbar sind mit denen der Färbungen mit Einzelfarbstoff.

[0043] Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z. B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweisseechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

[0044] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne diese einzuschränken. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben ist; und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

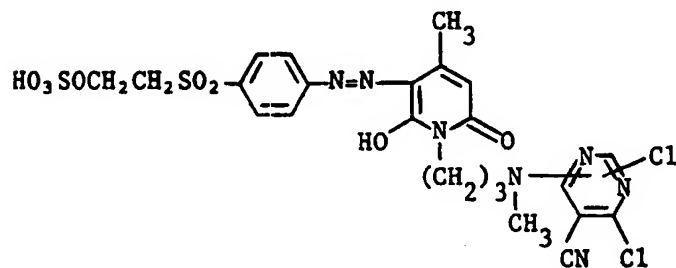
Beispiel 1

[0045] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 50 Teilen Wasser angeteigt. Man gibt 7 Teile 30%ige Salzsäure dazu und kühlt mit 50 Teilen Eis auf 0°. Unter diesen Bedingungen wird mit 12,6 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Nach beendeter Diazotierung werden 9,8 Teile festes 1-N-Methyl-aminopropyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2 eingetragen; für die Kupplung wird der pH mit 8 Teilen 20%iger Sodalösung auf 7,0 gestellt. Der gebildete Farbstoff der Formel



fällt aus und wird abfiltriert.

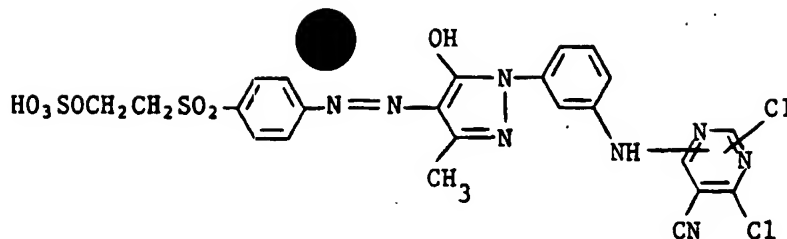
[0046] 33,4 Teile des feuchten Farbstoffes werden in 1000 Teilen Wasser verrührt und mit 8 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die in 100 Teilen Eiswasser während 10 Minuten verrührt wurden, versetzt. Der pH des Reaktionsgemisches wird mit 20 Teilen 10%iger Natronlauge auf 6,0 gestellt, gleichzeitig wird die Temperatur auf 40° erhöht. Nach drei Stunden ist die Kondensation beendet. Nach Verdünnen mit 200 Teilen Wasser wird bei 50° klärfiltriert und anschliessend mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet. Er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in grünstichig gelbem Ton. Diese Färbungen zeigen gute Echtheiten.

Beispiel 2

[0047] 14 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden wie in Beispiel 1 beschrieben diazotiert. In das resultierende Reaktionsgemisch werden 8,5 Teile 1-(3'-Aminophenyl)-3-methylpyrazolon-5 in fester Form eingetragen. Für die Kupplung wird der pH-Wert mit 33 Teilen 10%iger Natronlauge auf 7,0 gestellt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wird mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der harzige Rückstand wird abgetrennt und in 300 Teilen Wasser wieder gelöst. Dieser Lösung werden bei 20° 16 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, die wie in Beispiel 1 beschrieben angerührt wurden, zugesetzt. Während einer Stunde wird der pH-Wert mit 15 Teilen 10%iger Natronlauge bei 7,0 gehalten. Anschliessend wird auf 50° erwärmt und klärfiltriert. Der erhaltene Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet; er entspricht der Formel



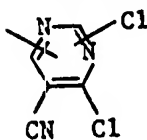
und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheitseigenschaften.

Beispiele 3-97

15 [0048] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien zur Bildung des gewünschten chromophoren Teils F_c weitere metallfreie Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1-9, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind.

20 [0049] Mit den Verbindungen der Beispiele 3-97 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterialien aus Baumwolle in den angegebenen Farbtönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nasecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

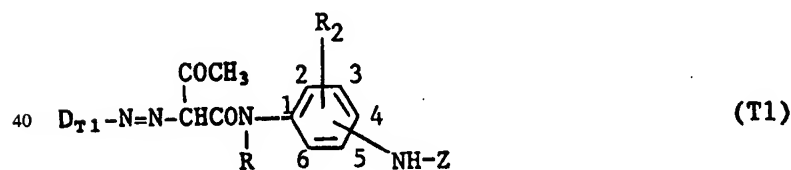
[0050] In allen nachfolgenden Formeln bzw. Tabellen stehen das Symbol Z für



und das Symbol Z_1 für $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

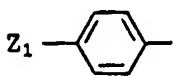
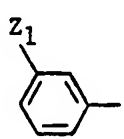
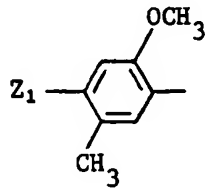
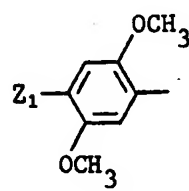
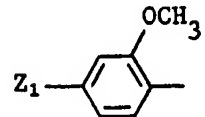
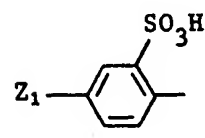
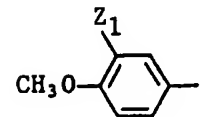
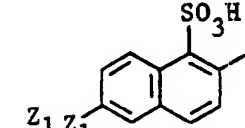
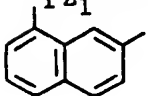
TABELLE 1

Verbindungen der Formel (T1)



Beispiel

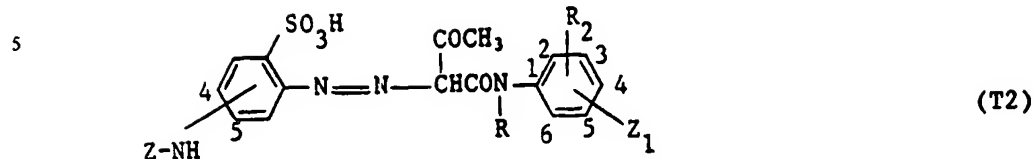
tellung

Nr.	D _{T1}	R	R ₂	-NH-Z	
3		H	SO ₃ H(2)	5	5
4	do.	H	do.	4	10
5		H	do.	5	15
6		H	do.	4	20
7	do.	CH ₃	do.	5	25
8		H	do.	5	30
9		CH ₃	do.	4	35
10		H	H	3	40
11	do.	H	H	4	45
12		H	SO ₃ H(2)	5	50
13		H	H	3	55
14		H	SO ₃ H(2)	5	60

[0051] Mit den Farbstoffen der Beispiele 3-14 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 2

Verbindungen der Formel (T2)



10

Beispiel	Stellung				Stellung
Nr.	-NH-Z	R	R ₂	-Z ₁	

15

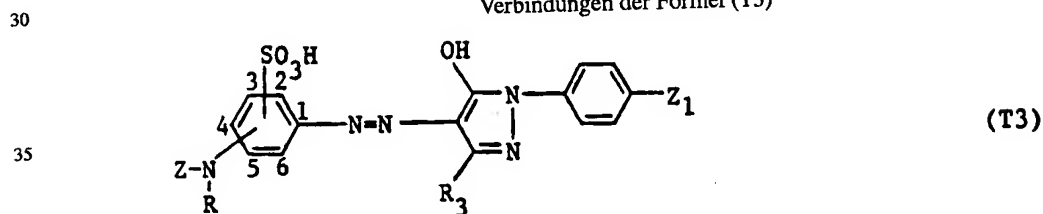
15	4	H	H	3
16	5	H	H	4
17	5	CH ₃	H	3
20	5	H	CH ₃ (2)	4
19	4	H	OCH ₃ (2)	5
20	4	CH ₃	H	4

25

[0052] Die Farbstoffe der Beispiele 15–20 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 3

Verbindungen der Formel (T3)

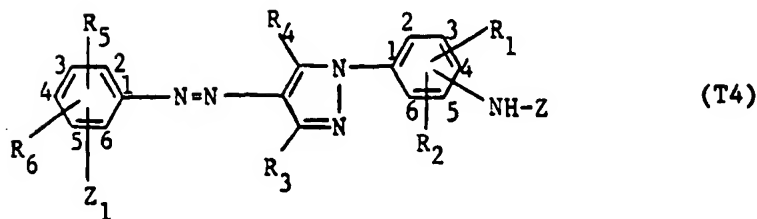


	Beispiel	Stellung		Stellung	
40	Nr.	-SO ₃ H	R	-NR-Z	R ₃
	21	4	H	3	CH ₃
45	22	2	H	4	COOH
	23	2	CH ₃	4	CH ₃
	24	2	H	4	do.
50	25	4	H	3	COOH
	26	4	CH ₃	3	do.
	27	2	H	5	CH ₃

[0053] Die Farbstoffe der Beispiele 21–27 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 4

Verbindungen der Formel (T4)



Beispiel Stellung

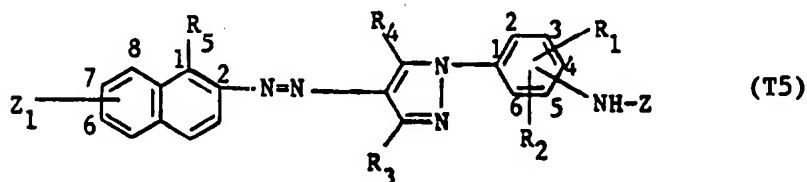
Stellung

Nr.	-Z ₁	R ₅	R ₆	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	-NH-Z
28	3	H	H	CH ₃	OH	H	H	3
29	4	OCH ₃ (2)	H	COOH	OH	H	H	4
30	4	SO ₃ H (2)	H	CH ₃	OH	H	H	4
31	3	H	H	COOH	OH	H	H	4
32	3	OCH ₃ (4)	H	CH ₃	NH ₂	H	H	3
33	3	H	H	do.	do.	H	H	3
34	4	OCH ₃ (2)	CH ₃ (5)	do.	OH	H	H	4
35	4	do.	H	do.	OH	H	H	3
36	4	do.	OCH ₃ (5)	COOH	OH	SO ₃ H (2)	H	3
37	4	H	H	do.	OH	do.	H	4
38	4	SO ₃ H (2)	H	CH ₃	OH	SO ₃ H (3)	CH ₃ (6)	5
39	4	do.	H	COOH	OH	SO ₃ H (2)	H	4

[0054] Mit den Farbstoffen der Beispiele 28–39 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 5

Verbindungen der Formel (T5)



Beispiel		Stellung						Stellung	
Nr.	-Z ₁	R ₅	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	-NH-Z		
5									
	40	6	SO ₃ H	CH ₃	OH	H	H	3	
	41	6	do.	do.	NH ₂	SO ₃ H(2)	H	3	
10	42	8	H	COOH	OH	SO ₃ H(3)	CH ₃ (6)	5	
	43	8	H	CH ₃	NH ₂	H	H	3	
	44	6	SO ₃ H	do.	OH	H	H	4	
15	45	6	do.	COOH	OH	SO ₃ H(2)	H	4	
	46	8	H	CH ₃	OH	SO ₃ H(3)	CH ₃ (6)	5	
	47	8	H	COOH	OH	H	H	4	
20	48	6	SO ₃ H	CH ₃	OH	SO ₃ H(2)	H	4	

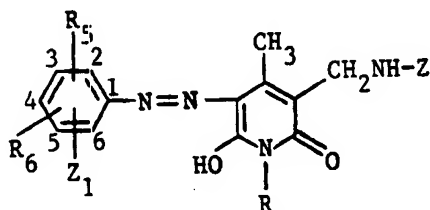
[0055] Die Farbstoffe der Beispiele 40-48 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen.

TABELLE 6

25

Verbindungen der Formel (T6)

30



(T6)

35

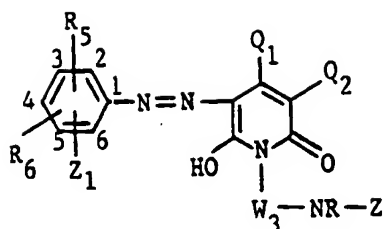
Beispiel Stellung

	Nr.	-Z ₁	R ₅	R ₆	R ₁₀
40					
	49	4	H	H	H
	50	4	OCH ₃ (2)	H	H
45	51	4	SO ₃ H (2)	H	C ₂ H ₅
	52	3	H	H	H
	53	3	OCH ₃ (4)	H	CH ₃
50	54	3	H	H	C ₂ H ₅
	55	4	OCH ₃ (2)	CH ₃ (5)	CH ₃
	56	4	do.	OCH ₃ (5)	C ₂ H ₅
55	57	4	H	H	do.
	58	4	SO ₃ H (2)	H	H

[0056] Die Farbstoffe der Beispiele 49-58 färben Baumwolle in gelben Tönen.

60

65



(T7)

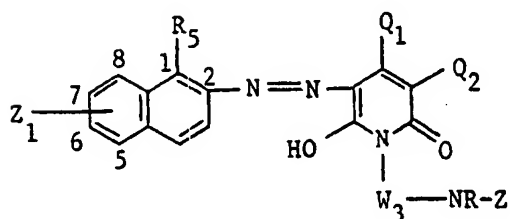
[0057] In den Brückengliedern W_3 ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

Beispiel Stellung

Nr.	$-Z_1$	R_5	R_6	Q_1	Q_2	W_3	R
59	4	H	H	CH_3	H	$-CH_2CH_2-$	H
60	4	$SO_3H(2)$	H	do.	$-CONH_2$	$-^*CH_2CH-$ CH_3	H
61	4	H	H	do.	do.	$-CH_2CH_2-$	H
62	3	H	H	do.	H	$-CH_2CH_2CH_2-$	H
63	4	$OCH_3(2)$	H	do.	H	do.	CH_3
64	3	H	H	do.	H	do.	do.
65	4	$OCH_3(2)$	H	do.	$-CH_2SO_3H$	do.	do.
66	4	H	H	$-CH_2SO_3H$	H	$-CH_2CH_2-$	H
67	4	$OCH_3(2)$	$CH_3(5)$	CH_3	$-CONH_2$	$-^*CH_2CH-$ CH_3	H
68	3	do.	H	do.	do.	$-CH_2CH_2-$	H
69	3	do.	$OCH_3(5)$	do.	H	$-CH_2CH_2CH_2-$	CH_3
70	3	H	H	do.	$-CONH_2$	do.	do.
71	3	$SO_3H(2)$	H	$-CH_2SO_3H$	do.	$-CH_2CH_2-$	H
72	3	do.	H	CH_3	H	$-^*CH_2CH-$ CH_3	H
73	3	do.	H	do.	$-CH_2SO_3H$	$-CH_2CH_2CH_2-$	CH_3

[0058] Mit den Farbstoffen der Beispiele 59-73 werden auf Baumwolle gelbe Färbungen erhalten.

TABELLE 8



(T8)

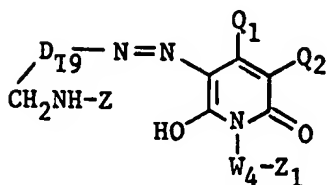
[0059] In den Brückengliedern W_3 ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden.

Beispiel	Stellung						
Nr.	-Z ₁	R ₃	Q ₁	Q ₂	W ₃		R
5							
74	6	H	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -		H
75	6	H	-CH ₂ SO ₃ H	H	-*CH ₂ CH- CH ₃		H
10							
76	6	H	CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		CH ₃
77	6	H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ -		H
15							
78	8	SO ₃ H	do.	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		CH ₃
79	6	H	do.	H	do.		do.
80	8	SO ₃ H	-CH ₂ SO ₃ H	-CONH ₂	do.		do.
20							
81	6	do.	CH ₃	H	do.		H
82	7	do.	do.	H	-CH ₂ CH ₂ -		H
83	7	H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH- CH ₃		H
25							
84	8	H	do.	do.	do.		H

[0060] Die Farbstoffe der Beispiele 74-84 färben Baumwolle in gelben Tönen.

TABELLE 9

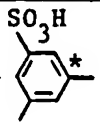

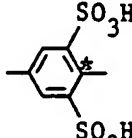
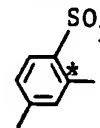

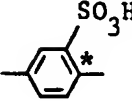
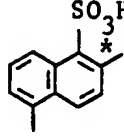


Verbindungen der Formel (T9)



(T9)

[0061] In den Brückengliedern W₄ ist das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden; in D_{T9} ist die markierte freie Bindung an die Azogruppe gebunden.

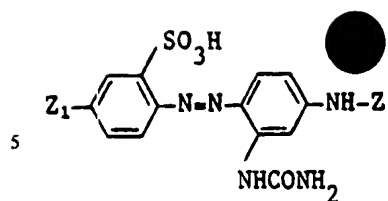
Beispiel

Nr.	D _{T9}	Q ₁	Q ₂	W ₄	
85		CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ - 	5
86		-CH ₂ SO ₃ H	CN	do.	10
87	do.	CH ₃	H	do.	15
88		do.	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	20
89	do.	do.	-CH ₂ SO ₃ H	do.	
90	do.	do.	-CONH ₂	-*CH ₂ CH ₂ - 	25
91		do.	H	do.	30
92	do.	do.	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	35
93		-CH ₂ SO ₃ H	H	do.	40
94	do.	CH ₃	H	-*CH ₂ CH ₂ - 	
95	do.	do.	-CONH ₂	do.	45
96	do.	do.	-CH ₂ SO ₃ H	do.	
97	do.	do.	H	-*CH ₂ CH ₂ - 	50

[0062] Die Farbstoffe der Beispiele 85-97 färben Baumwolle in gelben Tönen.

Beispiel 98

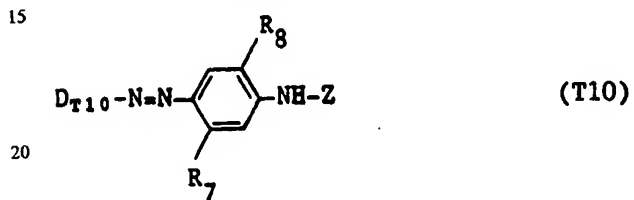
[0063] 36,1 Teile 4-Amino-3-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, es resultiert ein pH unter 1. Bei 0°-5° wird dann mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird mit 15,1 Teilen 3-Aminophenylharnstoff bei 5° und pH 4,5 gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird die erhaltene Suspension abfiltriert; der Niederschlag wird wieder in 200 Teilen angerührt. Dazu gibt man 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin und lässt bei pH 7 reagieren. Nach etwa 3 Stunden bei 35° ist die Umsetzung beendet. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet; er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in gelben Tönen. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

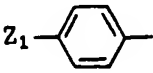
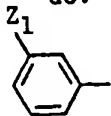
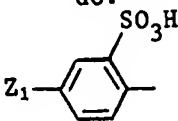
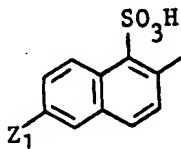
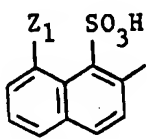
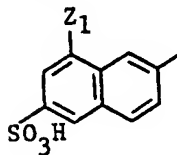
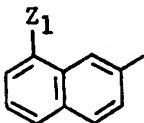
Beispiele 99-112

[0064] Analog der in Beispiel 98 beschriebenen Methode können unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien weitere metallfreie Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T10),



für welche in der folgenden Tabelle 10 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 99-112 färben Baumwolle in gelben Tönen, die Färbungen sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

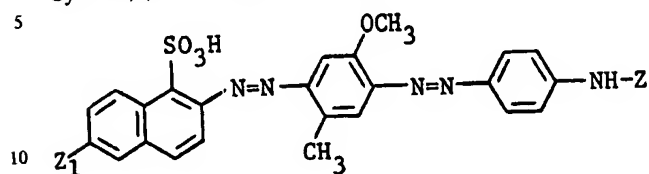
Beispiel

Nr.	D _{T10}	R ₇	R ₈	
99		-NHCONH ₂	H	5
100	do.	-NHCOCH ₃	H	10
101	do.	H	OCH ₃	15
102		-NHCONH ₂	H	20
103	do	CH ₃	CH ₃	25
104	do.	OCH ₃	OCH ₃	
105		-NHCOCH ₃	H	30
106	do.	CH ₃	H	
107	do.	do.	OCH ₃	35
108		-NHCONH ₂	H	40
109		do.	H	45
110		CH ₃	OCH ₃	50
111		do.	do.	55
112	do.	-NHCOCH ₃	H	60

Beispiel 113

[0065] 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 250 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Bei 0°-5° wird mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird bei max. 5° und pH 5 auf 13,7 Teile 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol gekuppelt. Das Reaktionsprodukt wird in Anwesenheit von 50 Teilen 30%iger Salzsäure mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung diazotiert. Anschliessend wird auf

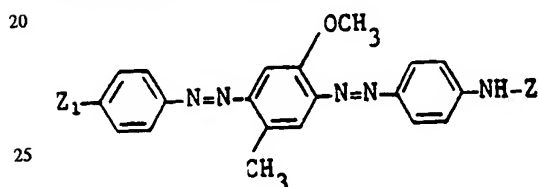
20,5 Teile Anilin- ω -methansulfonsäure gekuppelt, die Kupplung erfolgt bei max. 10° und pH 4,5. Nach beendeter Kupplung wird mit Natronlauge auf ca. 13 gestellt, bei max. 30° wird dann durch langsames Zutropfen von 17 Teilen 40%igem Wasserstoffperoxid die Verseifung durchgeführt. Die Umsetzung der freien Aminogruppe mit 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin findet bei 35° und pH 7 statt. Nach dem Isolieren erhält man den Farbstoff der Formel



als gelbbraunes Pulver. Mit dem Farbstoff erhält man orangefarbene Baumwollfärbungen, die gute Echtheiten zeigen.

Beispiel 114

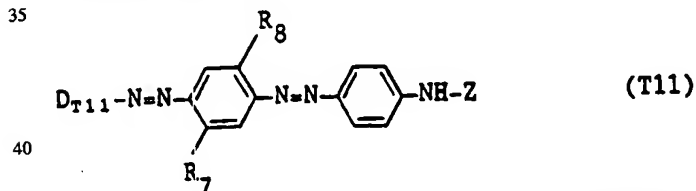
[0066] Werden in Beispiel 113 anstelle der 41,1 Teile 2-Amino-1-sulfonaphthyl-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfon 28,1 Teile 4-Aminophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon, die in 200 Teilen Wasser angerührt werden, eingesetzt und wird ansonsten in gleicher Weise wie in Beispiel 113 beschrieben verfahren, so erhält man den Farbstoff der Formel,



der Baumwolle in orangen Tönen färbt. Die Färbungen haben gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

Beispiele 115-125

[0067] Analog der in Beispiel 113 oder 114 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Disazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T11),



für welche in der folgenden Tabelle 11 die Variablen angegeben sind. Die Farbstoffe der Beispiele 115-125 färben Baumwolle in orangen Tönen mit guten Echtheiten.

TABELLE 11

Verbindungen der Formel (T11)

Beispiel

Nr.	D _{T11}	R ₇	R ₈
115		H	OCH ₃
116	do.	-NHCOCH ₃	H
117	do.	-NHCONH ₂	H

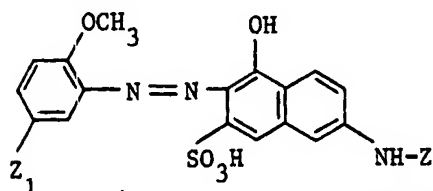
Beispiel

Nr.	D _{T11}	R ₇	R ₈	
118		CH ₃	H	5
119	do.	OCH ₃	OCH ₃	10
120		CH ₃	H	15
121		do.	OCH ₃	20
122	do.	-NHC(=O)CH ₃	H	25
123		CH ₃	H	30
124		do.	H	35
125	do.	-NHC(=O)CH ₃	H	40
Beispiel 126				45

[0068] 23,9 Teile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure werden bei 25° in 300 Teilen Wasser verrührt und unter Zusatz von 13 Teilen 30%iger Natriumhydroxidlösung gelöst.

[0069] Daneben werden 22,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin in 120 Teilen Aceton gelöst und dann in eine Mischung aus 120 Teilen Eis und 60 Teilen Wasser eingerührt. In dieses Gemisch wird bei 0°-5° innert 30 Minuten die obige Lösung der 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure zugetropft, wobei durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 2,4-2,7 eingehalten wird. Man lässt solange rühren, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist.

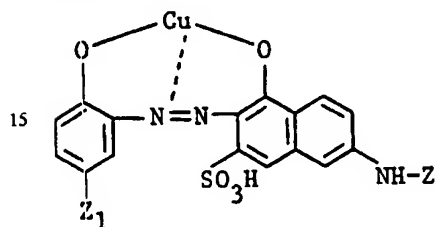
[0070] Die erhaltene Suspension wird in die auf übliche Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 31,1 Teilen 2-Amino-1-methoxy-4-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Bei 0°-5° wird der pH-Wert des Kupplungsgemisches durch Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung auf 7,1 gestellt. Man rührt bei diesem pH, bis die Kupplung beendet ist. Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel



als dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in scharlachroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiel 127

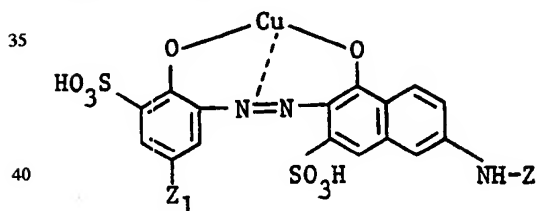
[0071] In die gemäss Beispiel 126 hergestellte Suspension aus 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 22,9 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin wird bei 5°–8° innert 30 Minuten die auf übliche Weise hergestellte Diazoniumsalzlösung von 29,7 Teilen 2-Amino-1-hydroxy-4-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol eingetragen. Durch gleichzeitige Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert bei 8–9 gehalten. Nach beendeter Kupplung wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure auf pH 5,5 gestellt. Dann lässt man innerhalb von 30 Minuten eine wässrige Lösung von 23,7 Teilen Kupfersulfat · 5H₂O zutropfen, wobei der pH-Wert des Gemisches durch Zutropfen von verdünnter Natriumcarbonatlösung bei 5,5–6,5 gehalten wird. Nach beendeter Kupferung wird das Reaktionsprodukt mit Natriumchlorid ausgesalzen und isoliert. Nach dem Trocknen erhält man den Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver, das sich in Wasser mit bordeauxroter Farbe löst und Baumwolle in bordeauxroten Tönen färbt. Die Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

Beispiel 128

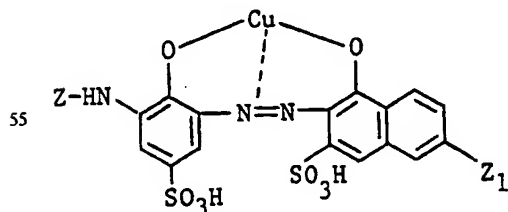
[0072] 36,1 Teile 3-Amino-5-sulfophenyl-(2'-sulfatoäthyl)sulfon werden in 200 Teilen Wasser angerührt, wobei ein pH unter 1 resultiert. Mit 25 Teilen 4 N Natriumnitritlösung wird bei max. 5° diazotiert. Die Kupplung erfolgt auf 41,1 Teile des gemäss Beispiel 121 hergestellten Kondensationsproduktes aus 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, sie wird bei Raumtemperatur und pH 5–6 durchgeführt. Anschliessend wird bei Raumtemperatur mit 25 Teilen Kupfersulfat · 5H₂O unter Zusatz von 58 Teilen Natriumacetat und 8 Teilen Borax oxidativ geupft, wobei dem Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Minuten 48 Teile 40%iges Wasserstoffperoxid zugetropft werden. Nach weiteren 30 Minuten ist die Kupferung beendet und der gebildete Farbstoff kann isoliert werden. Er entspricht der Formel



und wird als dunkles Pulver erhalten. Der Farbstoff färbt Baumwolle rubinrot. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

Beispiel 129

[0073] Auf analoge Weise wie in Beispiel 128 beschrieben kann ausgehend von dem Kondensationsprodukt aus 3-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure und 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, das reduziert und diazotiert wird, durch Kupplung mit 1-Hydroxy-6-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylnaphthalin-3-sulfonsäure und abschliessende oxidative Kupferung der Farbstoff der Formel

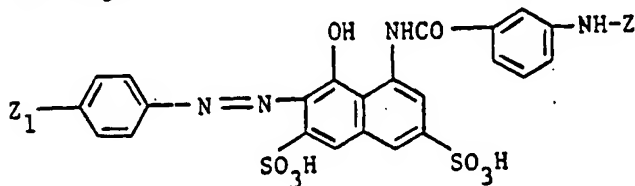


erhalten werden, der Baumwolle in blautichigen Rubintönen färbt. Die Färbungen zeigen sehr gute Echtheiten.

Beispiel 130

[0074] 23 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin werden in 120 Teilen Aceton gelöst, diese Lösung wird dann in eine Mischung aus 60 Teilen Wasser und 100 Teilen Eis eingerührt. In die kalte Suspension lässt man innerhalb von 20 Minuten eine eiskalte Lösung von 21,9 Teilen 1-(3'-Aminobenzoylamino)-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in Wasser, die vorher auf pH 5 gestellt wurde, unter gleichzeitiger Zugabe von verdünnter Natriumcarbonatlösung so zufließen, dass die Reaktionsmischung bei pH 4,5 gehalten wird. Nach Beendigung der Kondensation wird die Suspension auf pH 6

gestellt. Nun trägt man eine entsprechende Weise hergestellte Diazoniumsalzverbindung von 2,3-Teilen 4-Aminophenyl-(2'sulfatoäthyl)sulfon bei 0° in die Suspension ein, wobei mit Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert bei 6-6,5 gehalten wird. Der gebildete Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er hat die Formel



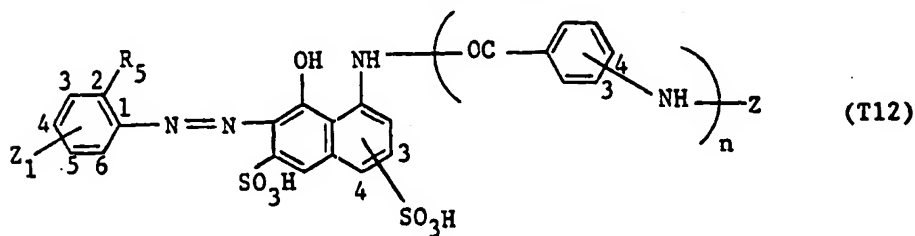
und färbt Baumwolle in brillanten blautichig-roten Tönen. Die Färbungen sind sehr gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiele 131-162

[0075] Analog der in Beispiel 130 beschriebenen Methode können weitere metallfreie Monoazoverbindungen erhalten werden, die in den folgenden Tabellen 12 und 13, für welche eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, zusammengestellt sind. Mit den Farbstoffen der Beispiele 131-162 wird Baumwolle in brillanten blautichig-roten Tönen gefärbt. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

TABELLE 12

Verbindungen der Formel (T12)



Beispiel Stellung			Stellung			Stellung
Nr.	-Z ₁	R ₅	-SO ₃ H	n	-NH-Z	

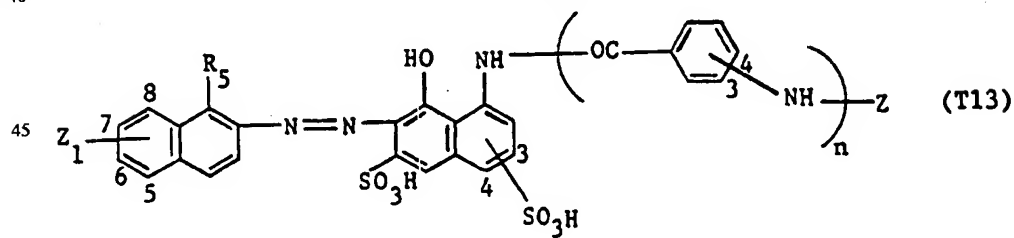
5

	131	4	H	3	1	4
10	132	4	SO ₃ H	3	1	4
	133	4	H	4	1	4
	134	4	H	4	1	3
15	135	4	SO ₃ H	4	1	3
	136	4	do.	3	1	3
	137	4	do.	4	1	4
20	138	4	H	3	0	-
	139	4	H	4	0	-
	140	4	SO ₃ H	3	0	-
25	141	4	do.	4	0	-
	142	3	H	3	1	3
	143	3	H	3	1	4
30	144	3	H	4	1	4
	145	3	H	4	1	3
	146	3	H	3	0	-
35	147	3	H	4	0	-

TABELLE 13

Verbindungen der Formel (T13)

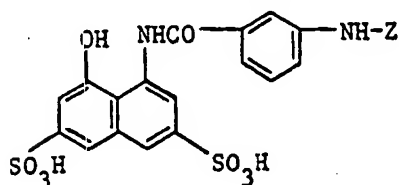
40



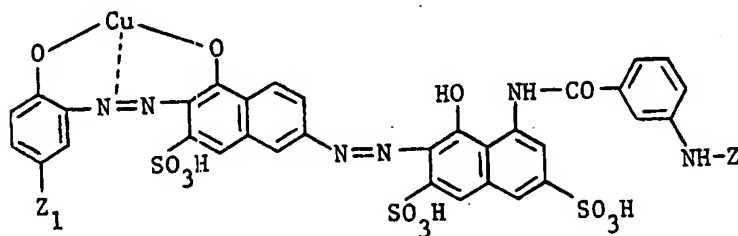
Beispiel Nr.	R ₅	Stellung -Z ₁	Stellung -SO ₃ H	n	Stellung -NH-Z	
148	SO ₃ H	6	3	1	3	5
149	do.	6	3	1	4	10
150	do.	6	4	1	4	
151	do.	6	4	1	3	
152	H	6	3	0	-	15
153	H	6	4	0	-	
154	SO ₃ H	8	3	1	3	
155	do.	8	3	1	4	20
156	do.	8	4	1	3	
157	do.	8	4	1	4	
158	H	8	4	0	-	25
159	H	8	3	1	3	
160	H	8	3	1	4	
161	H	8	4	1	3	30
162	H	8	3	0	-	

Beispiel 163

[0076] 29,7 Teile 1-Amino-2-hydroxy-5-(2'-sulfatoäthyl)sulfonylbenzol werden nach bekannter Methode diazotiert und zu 23,9 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure gegeben. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert der Mischung langsam auf 8 gestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 0°-5°. Zu dem gebildeten Monoazofarbstoff gibt man 6,9 Teile Natriumnitrit und tropft das Reaktionsgemisch langsam in Salzsäure von 0°-3°. Zu der erhaltenen Diazoniumverbindung werden 61 Teile der Kupplungsverbindung der Formel



hergestellt wie in Beispiel 130 beschrieben, gegeben. Durch Zutropfen von verdünnter Sodalösung wird langsam ein pH von 6,5-7 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wird der pH-Wert der Farbstofflösung mit Salzsäure auf 5,5 eingestellt. Hierzu tropft man in ca. 30 Minuten eine wässrige Lösung von 24,9 Teilen Kupfersulfat · 5H₂O. Gleichzeitig wird der pH-Wert der Reaktionsmischung mit Sodalösung bei 5,5-6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff durch Aussalzen und Filtrieren isoliert und getrocknet; er entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in marineblauen Tönen mit guten Echtheiten.

Beispiele 164-217

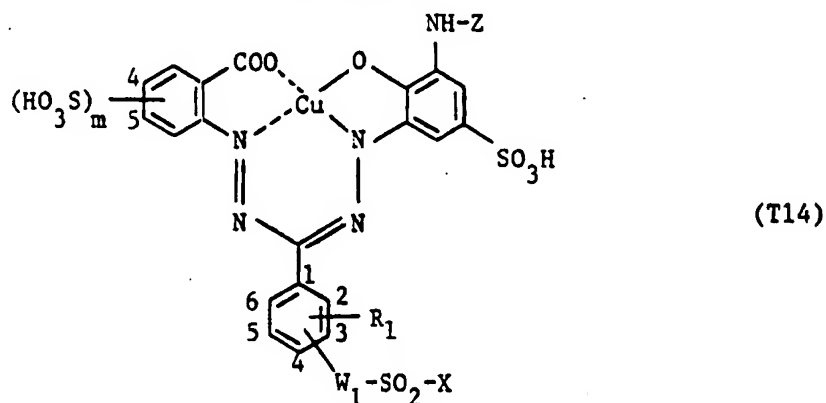
[0077] In den folgenden Tabellen 14-19 sind der Erfindung entsprechende Formazanverbindungen angeführt. Sie werden durch Kondensationsreaktion der entsprechenden Hydrazinverbindung, Diazoniumverbindung und Aldehyd in An-

wesenheit von Kupfersalzen an sich zu an sich bekannten Verfahrenswegen hergestellt. Einangs zu jeder dieser Tabellen ist die zutreffende Formel angegeben, für welche folgend die Variablen aufgelistet sind.

[0078] Die Farbstoffe der Tabellen 14–19 färben Baumwolle in dunkelblauen Tönen mit guten Echtheiten.

TABELLE 14

Verbindungen der Formel (T14)

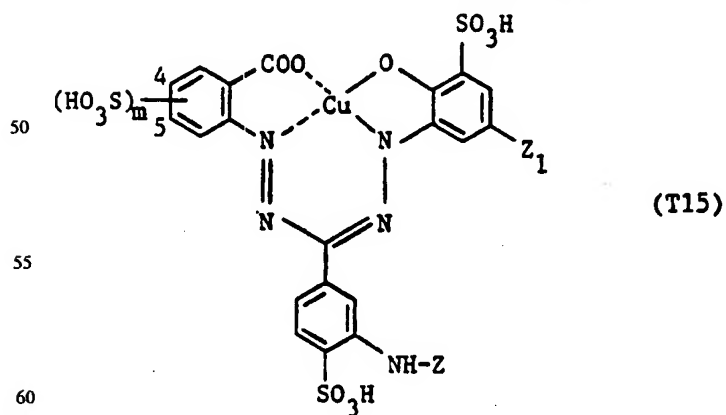


25	Beispiel		Stellung		Stellung		
	Nr.	m	-SO ₃ H	W ₁	X	-W ₁ -SO ₂ -X	R ₁
30	164	0	—	direkte Bindung	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	4	H
	165	1	4	do.	do.	4	H
	166	1	5	do.	do.	4	H
35	167	0	—	-*NHCONHCH ₂ CH ₂ -	do.	3	SO ₃ H(4)
	168	1	4	do.	do.	4	H
	169	1	5	do.	-CH=CH ₂	3	SO ₃ H(4)

[0079] In der Brücke W_1 ist das markierte N-Atom mit einem C-Atom des Benzolringes verknüpft.

TABELLE 15

Verbindungen der Formel (T15)



Beispiel

Stellung

Nr.

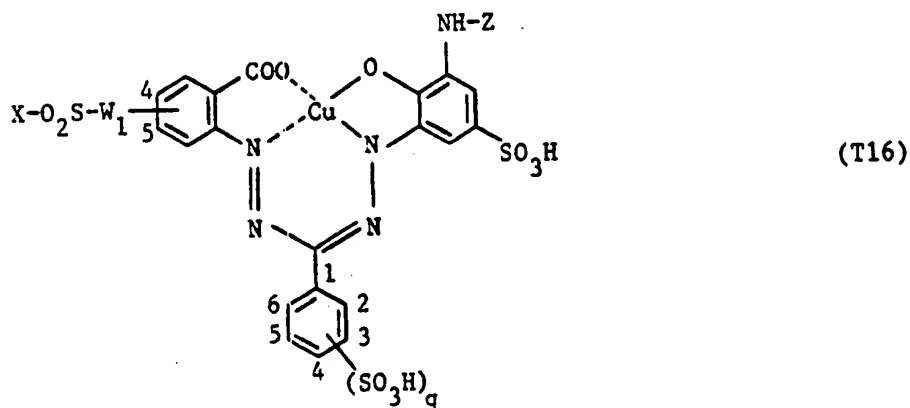
m

-SO₃H

170	0	-
171	1	4
172	1	5

TABELLE 16

Verbindungen der Formel (T16)



Beispiel

Nr.

W₁

X

Stellung

-W₁-SO₂-X

Stellung

q -SO₃H

173	direkte Bindung	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	4	0	-
174	do.	do.	4	1	4
175	do.	do.	4	2	2,4
176	do.	do.	5	0	-
177	do.	do.	5	1	4
178	do.	do.	5	2	2,4

179	-*NHCONH-	do.	5	1	4
180	do.	do.	4	1	4
181	do.	-CH=CH ₂	5	2	2,4

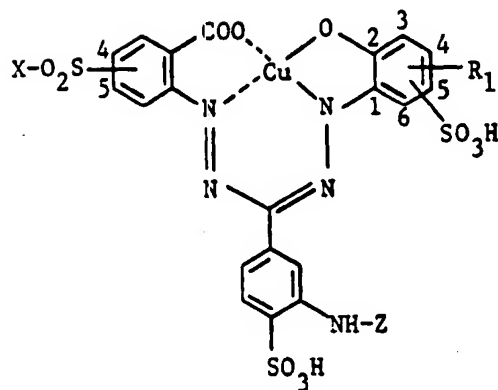
182	-*NHCONH-	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	5	1	2
-----	-----------	---	---	---	---

183	-*NHCONHCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	5	1	4
184	do.	do.	4	1	4
185	do.	-CH=CH ₂	5	2	2,4

[0080] In der Brücke W₁ ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.

TABELLE 17

Verbindungen der Formel (T17)

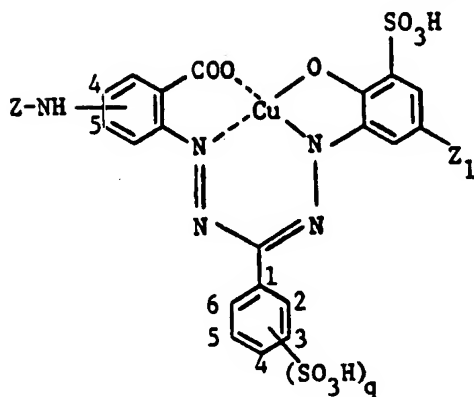


(T17)

Beispiel Nr.	X	Stellung		Stellung -SO ₃ H
		-SO ₂ -X	R ₁	
186	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	4	SO ₃ H(3)	5
187	-CH=CH ₂	5	do.	5
188	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	5	do.	5
189	do.	5	Cl(3)	5
190	do.	4	do.	5
191	do.	4	Cl(5)	3
192	do.	5	do.	3

TABELLE 18

Verbindungen der Formel (T18)

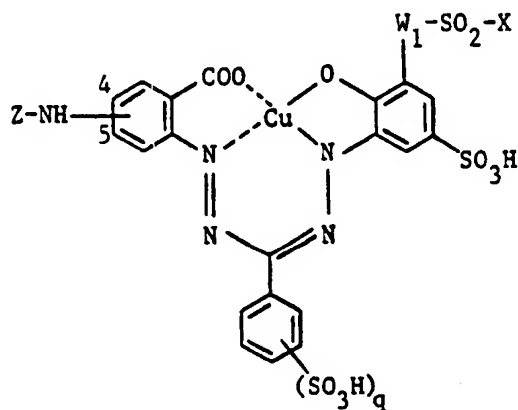


(T18)

Beispiel Nr.	Stellung -NH-Z	q	Stellung -SO ₃ H
193	4	1	2
194	4	0	-
195	4	1	4
196	4	2	2,4
197	5	1	2
198	5	1	4
199	5	2	2,4
200	5	0	-

TABELLE 19

Verbindungen der Formel (T19)



(T19)

Beisp. Nr.	Stellung -NH-Z	W ₁	X	q	Stellung -SO ₃ H
201	4	-*NHCONHCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	1	2
202	4	do.	do.	0	-
203	4	do.	do.	1	4
204	5	do.	do.	1	2
205	5	do.	do.	0	-
206	5	do.	do.	1	4
207	5	do.	-CH=CH ₂	2	2,4
208	4	do.	do.	2	2,4

Beisp. Stellung

Nr.

-NH-Z

W₁

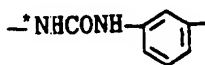
X

q

Stellung

-SO₃H

5

209 5  -CH=CH₂ 2 2,4

10

210 4 do. do. 2 2,4

211 4 do. -CH₂CH₂OSO₃H 1 2

15

212 4 do. do. 0 -

213 4 do. do. 1 4


214 5 do. do. 1 2

20

215 5 do. do. 0 -

216 5 do. do. 1 4

25

217 4  do. 1 2

[0081] In der Brücke W₁ ist das markierte N-Atom an ein C-Atom des Benzolringes gebunden.

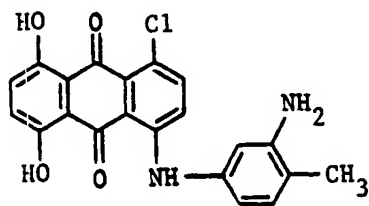
Beispiel 218

30

[0082] 10 Teile 1,4-Dichlor-5,8-dihydroxyanthrachinon werden mit 10 Teilen 2,4-Diaminotoluol und 10 Teilen Natriumacetat in 100 Teilen o-Dichlorbenzol während 24 Stunden bei 130° gerührt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung (225a)

35

40

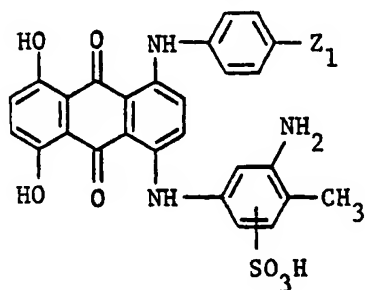


aus. Sie wird abfiltriert, mit wenig Nitrobenzol gewaschen, dann in 100 Teilen Nitrobenzol zusammen mit 15 Teilen 4-(2'-Hydroxyäthyl)sulfonylanilin und 10 Teilen Natriumacetat bei 155° während 30 Stunden gerührt. Die Farbbase (225b) fällt aus, wird abfiltriert, mit Äthylalkohol rein gewaschen und getrocknet. Anschliessend wird sie in Schwefelsäure in bekannter Weise in die Verbindung (225c)

45

50

55



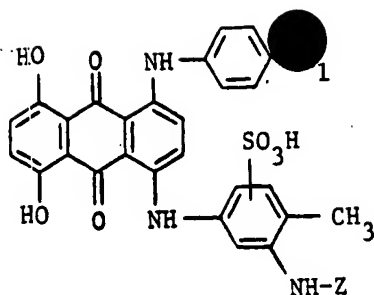
übergeführt.

60

[0083] 7,2 Teile der Verbindung (225c) werden in 150 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst. Bei 25° wird eine acetoneische Lösung von 2,5 Teilen (20% Überschuß) 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin dazugestürzt. Der pH-Wert der Mischung wird durch kontinuierlichen Zusatz von 20%iger Sodalösung bei 7-7,5 gehalten. Nach 3-4 Stunden ist die Umsetzung abgeschlossen, was durch Dünnschichtchromatographie überprüft wird.

65

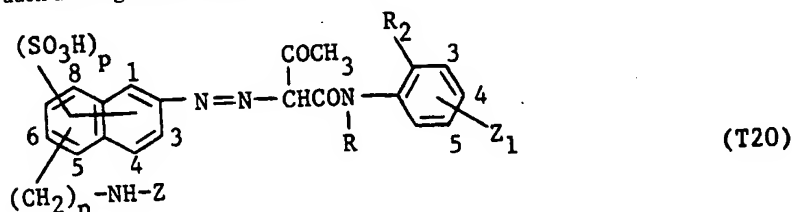
[0084] Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird unter Rühren Kochsalz eingestreut. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei ca. 50° getrocknet. Es resultiert der Farbstoff der Formel



der auf Baumwolle brillante grüne Färbungen von guten Echtheiten ergibt.

Beispiele 219–225

[0085] Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können ausgehend von geeigneten Startverbindungen auch die folgenden metallfreien Monoazoverbindungen hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T20),



für welche in Tabelle 20 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 219–225 färben Baumwolle in grünstichig gelben Tönen mit guten Echtheiten.

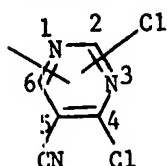
TABELLE 20

Verbindungen der Formel (T20)

Beispiel	Stellung	Stellung	Stellung				
Nr.	p	(SO ₃ H) _p	n	-(CH ₂) _n NHZ	R	R ₂	-Z ₁
219	2	4,8	0	6	H	H	3
220	2	4,8	0	6	CH ₃	SO ₃ H	4
221	2	4,8	0	6	H	do.	5
222	1	1	1	5	H	OCH ₃	4
223	1	1	1	5	CH ₃	H	3
224	1	1	1	5	H	SO ₃ H	5
225	1	1	1	5	H	H	3

[0086] Gemäss den vorstehend beschriebenen Methoden werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 225 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

[0087] Wie bereits in der Beschreibungseinleitung erwähnt, enthalten die Farbstoffe der Beispiele 1–225 zwei isomere Verbindungen bezüglich der Gruppe Z



und zwar die Verbindung, worin der nicht fixierte Chlorsubstituent im Pyrimidinrest sich in 2-Stellung, und die entsprechende Verbindung, worin der Chlorsubstituent sich in 6-Stellung befindet.

[0088] Bevorzugt werden die herstellungsbedingt anfallenden Isomerenmischungen in üblichen Färbe- und Druckverfahren eingesetzt; eine Aufreinigung in die einzelnen Isomere ist für den färberischen Prozess im allgemeinen nicht erforderlich.

[0089] Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

5

Anwendungsvorschrift A

[0090] In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 15 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 40° 10 Teile Baumwolle (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 40° erfolgt in Abständen von 10 Minuten der Zusatz von insgesamt 6 Teilen Soda. (kalziniert) und zwar in Portionen zu 0,2; 0,6; 1, 2 und zuletzt 4 Teilen, wobei die Temperatur bei 40° gehalten wird. Man lässt dann während einer Stunde bei 40° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fließendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fließendem heissen Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fließendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung von guten Echtheiten, die insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

Anwendungsvorschrift B

[0091] Einem Färbebad, das 10 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 40° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 40° werden 3 Teile Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird dann noch 45 Minuten lang bei 40° weitergefärbt.

[0092] Das gefärbte Material wird mit fließendem kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine grünstichig gelbe Baumwollfärbung erhalten, welche die für die Färbung gemäss Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

[0093] Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe gemäss den übrigen Beispielen oder Farbstoffgemische davon zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften aufweisen.

Anwendungsvorschrift C

[0094] Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

35	40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
	100	Teile Harnstoff
	350	Teile Wasser
	500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
40	10	Teile Natriumbicarbonat
	1000	Teile insgesamt

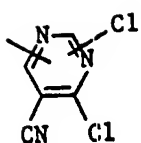
wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.

[0095] Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102°–104° gedämpft und dann kalt und heiss gespült. Anschliessend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene grünstichig gelbe Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

[0096] Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe der übrigen Beispiele oder Farbstoffmischungen aus den Beispielen 1–225 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Patentansprüche

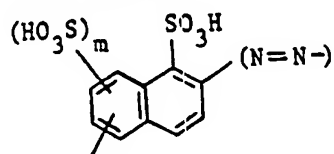
1. Verbindungen der Formel I,
- $$\text{X-O}_2\text{S-W}_1\{\text{F}_c\}\text{W}_2\text{-NR-Z} \quad \text{I}$$
- worin
- F_c den Rest eines Chromophors aus der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Formazan-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Dioxazin-, Phenazin- oder Azomethin-Farbstoffreihe bedeutet, der metallfrei ist oder in Metallkomplexform vorliegt,
- jedes W₁ und W₂, unabhängig voneinander, für die direkte Bindung oder für ein Brückenglied steht, welches an ein C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen Ringes oder an ein C- oder N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes im Rest F_c gebunden ist,
- X für -CH=CH₂ oder -C₂₋₄Alkyl-yl,
- Y für Hydroxy oder für einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest,
- R für Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, -SO₃H, -OSO₃H oder -COOH monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl und
- Z für



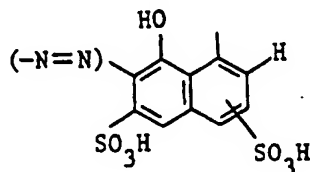
stehen,

mit der Einschränkung, dass

- (1) der Rest $\{F_c\}$ keine zusätzliche Reaktivgruppe enthält; und
 (2) wenn $\{F_c\}$ der Rest eines Monoazofarbstoffes ist, der als Diazokomponente den Rest (x) und als Kupp- 10
 lungskomponente den Rest (y) enthält,



(x)



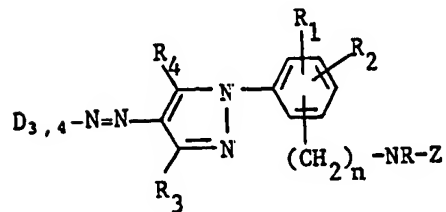
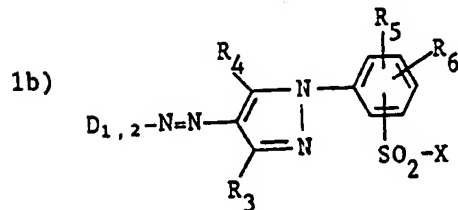
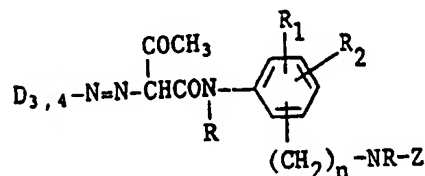
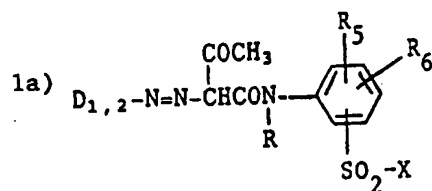
(y)

worin m für 0 oder 1 steht,
 dann trägt entweder

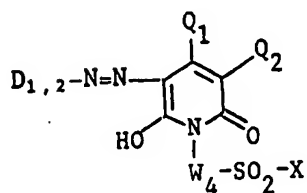
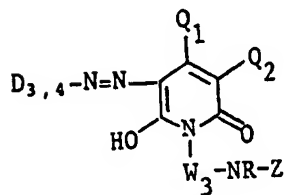
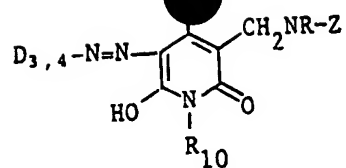
- (2.1) der Rest (x) den Rest $-W_2-NR-Z$ und der Rest (y) den Rest $-W_1-SO_2-X$; oder
 (2.2) im Falle, dass (x) den Rest $-W_1-SO_2-X$ trägt, hat W_2 für den in (y) gebundenen Rest $-W_2-NR-Z$ eine 25
 andere Bedeutung als die direkte Bindung;

und deren Salze sowie Gemische der Verbindungen der Formel I.

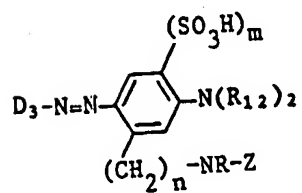
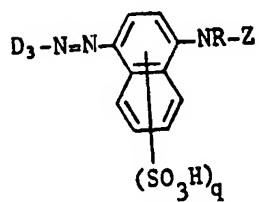
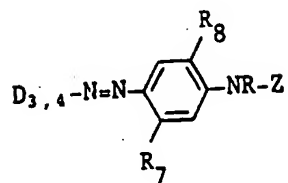
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin Y als unter alkalischen Bedingungen abspaltbarer Rest für $-OSO_3H$, Cl ,
 Br , $-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$ oder $-OSO_2CH_3$ steht.
 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin X für $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2OSO_3H$ steht. 30
 4. Verbindungen nach Anspruch 1, die einer der folgenden Formeln entsprechen



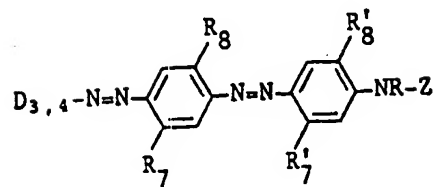
1c)



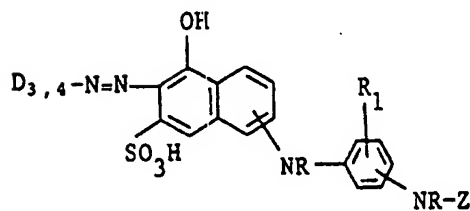
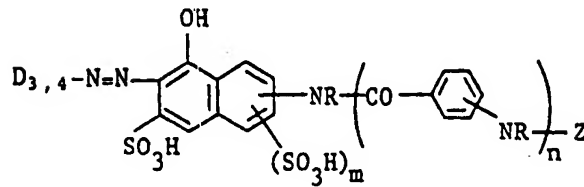
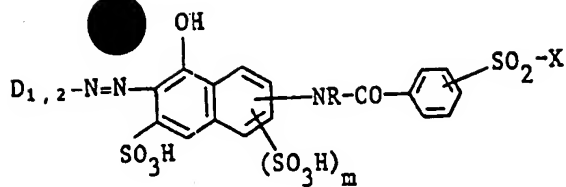
1d)



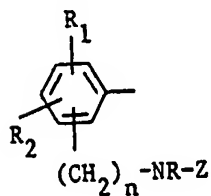
2a)



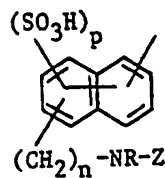
und 3a)



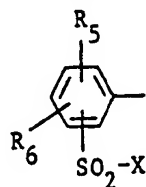
worin
jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, und
R₁, R₂, R₅, R₆, n und q wie unten angeführt definiert sind,
D_{1,2} für einen Rest D₁ oder D₂, und
D_{3,4} für einen Rest D₃ oder D₄ stehen, wobei
D₁ einen Rest der Formel (a),



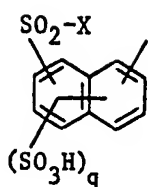
D₂ einen Rest der Formel (b),



D₃ einen Rest der Formel (c)

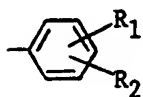


und D₄ einen Rest der Formel (d)

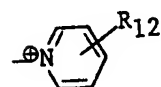
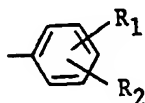


(d)

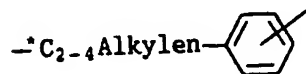
bedeuten, worin
 jedes R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$,
 R_5 für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$,
 R_6 für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl oder C_{1-4} Alkoxy,
 n für 0 oder 1,
 p für 1 oder 2,
 q für 0, 1 oder 2 stehen,
 und R , X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind;
 R_3 für Methyl, $-COOH$ oder $-CONH_2$,
 R_4 für OH oder NH_2 ;
 R_{10} für Wasserstoff oder C_{1-4} Alkyl stehen,
 Q_1 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{5-6} Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl(C_{1-4} alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder
 substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, Halogen, SO_3H und $-COOH$; $-COR_{11}$
 oder durch $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder $-COR_{11}$ monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl, worin R_{11} für OH , NH_2 oder C_{1-4} Alkoxy
 steht;
 Q_2 Wasserstoff, CN , $-SO_3H$, $-COR_{11}$, C_{1-4} Alkyl, durch OH , Halogen, CN , C_{1-4} Alkoxy,



$-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder NH_2
 monosubstituiertes C_{1-4} Alkyl;

 An^{\ominus} ,

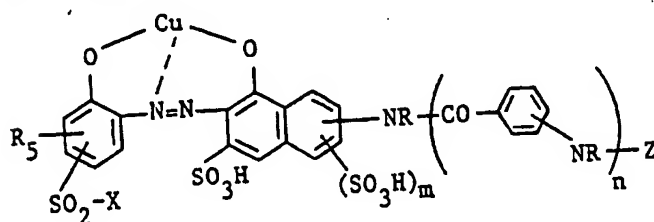
worin R_1 , R_2 und R_{11} wie oben definiert sind,
 R_{12} für Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder C_{2-4} Hydroxyalkyl
 und An^{\ominus} für ein nicht-chromophores Anion stehen;
 W_3 $-C_{2-4}$ Alkylen- oder $-C_{3-4}$ Hydroxyalkylen- und
 W_4 $-C_{2-4}$ Alkylen-, $-C_{2-3}$ Alkylen- O - C_{2-3} Alkylen-, $-C_{2-3}$ Alkylen- NR - C_{2-3} Alkylen- oder

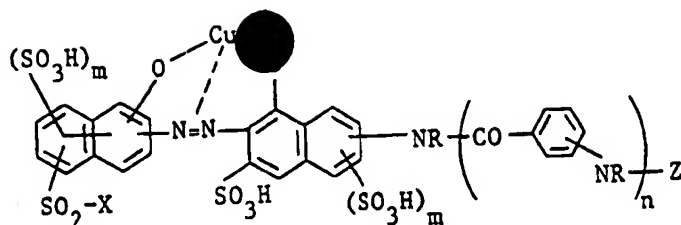


worin das markierte C-Atom an den Pyridonstickstoff gebunden ist;
 R_7 für Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-NHCOC_{1-4}$ Alkyl oder $-NHCONH_2$,
 R_8 für Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy oder $-SO_3H$,
 m für 0 oder 1 stehen, und
 jedes R_{12} , unabhängig voneinander, wie oben definiert ist;

R_7' eine der Bedeutungen von R_7 und
 R_8' eine der Bedeutungen von R_8 haben, jedoch unabhängig davon sind.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, die metallhaltig sind, wobei der Komplex einer der folgenden Formeln entspricht,
 3b) 1 : 1-Kupferkomplexe





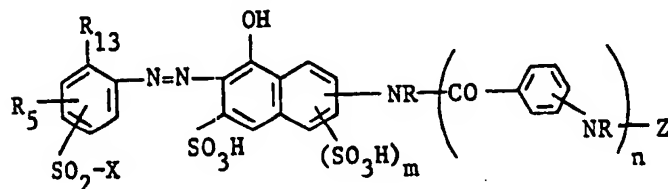
worin -O- und -N=N- orthoständig zueinander sind in 1,2- oder 2,1-Stellung,
jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,

n für 0 oder 1 und

R₅ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COOH oder -SO₃H stehen und

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind;

oder 1 : 2-Cobalt oder 1 : 2-Chromkomplexe, die entweder zwei Monoazofarbstoffe der Formel



enthalten, die gleich oder verschieden sein können,
worin

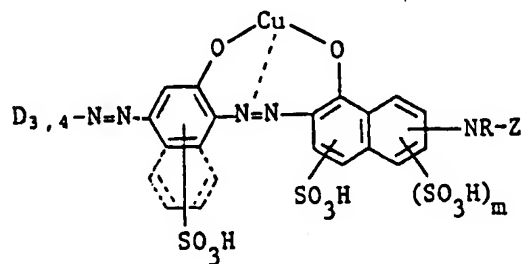
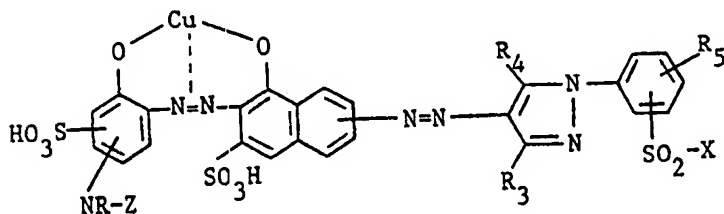
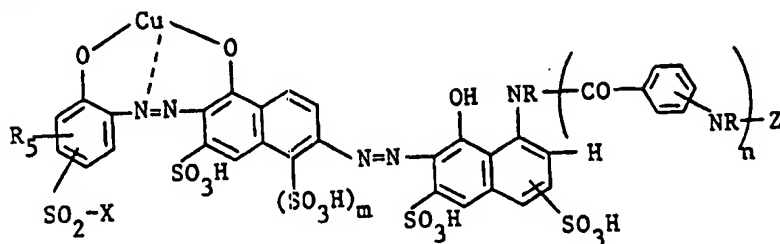
R₁₃ für OH, NH₂ oder COOH steht,

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind und

R₅, m und n wie oben definiert sind,

oder nur einen Monoazofarbstoff der obigen Formel und einen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff;

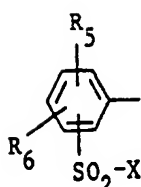
(4)



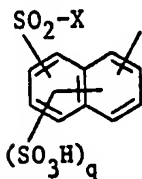
worin

R, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind,

D₃ für einen Rest der Formel (c)



(c)

und D₄ für einen Rest der Formel (d)

(d)

stehen, worin

R₅ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COOH oder -SO₃H,R₆ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy und

q für 0, 1 oder 2, stehen, und

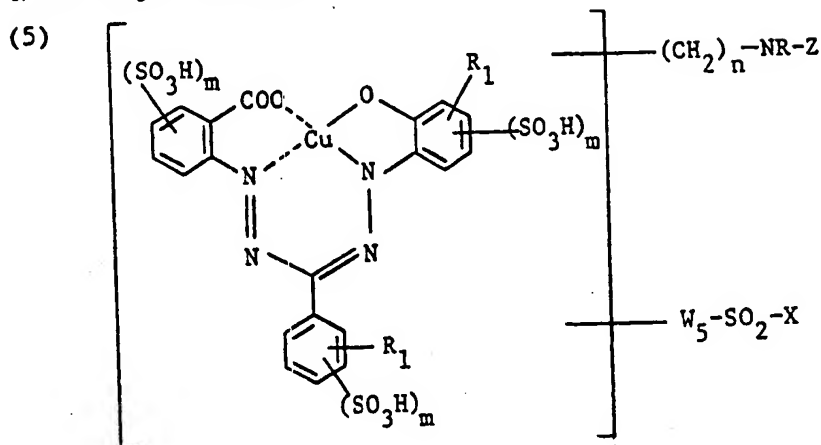
X wie in Anspruch 1 definiert ist;

R₅ wie oben definiert ist,

m für 0 oder 1 und

n für 0 oder 1 stehen.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel



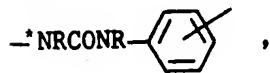
entsprechen, worin die Reste $-(CH_2)_n-NR-Z$ und $-W_5-SO_2-X$ sich an jedem der drei Phenylreste befinden können, jedoch jeweils an verschiedene Phenylreste des Ringsystems gebunden sind,

worin

jedes R₁ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COOH oder -SO₃H,

jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1,

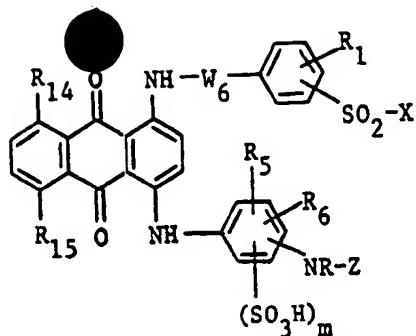
n für 0 oder 1,

W₅ für $-*NRCONR-C_{2-4}Alkyl$ - oder

worin das markierte N-Atom an das Ringsystem gebunden ist, und jedes R, unabhängig voneinander, X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

7. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel

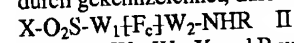
(6)



entsprechen, worin

jedes R_{14} und R_{15} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen oder Hydroxy, W_6 für die direkte Bindung oder $-C_{1-4}$ Alkyl-,jedes R_1 und R_5 , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$, R_6 für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl oder C_{1-4} Alkoxy und m für 0 oder 1 stehen und R , X und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II,

worin F_6 , W_1 , W_2 , X und R wie in Anspruch 1 definiert sind, oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel II mit

5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin umgesetzt, und eine allfällige Metallisierung vor oder nach dieser Kondensationsreaktion durchgeführt wird.

9. Verwendung der Verbindungen der Formel I, nach Anspruch 1 oder von Gemischen davon zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9 zum Färben oder Bedrucken von Leder oder von Fasermaterialien, die aus natürlicher oder regenerierter Cellulose bestehen oder diese enthalten.

11. Verwendung nach Anspruch 10 zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.